

⑯

Int. Cl. 2:

⑰ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



C 07 C 69/00

A 01 N 9/26

DT 26 41 343 A 1

⑯

# Offenlegungsschrift 26 41 343

⑰

Aktenzeichen: P 26 41 343.4

⑰

Anmeldetag: 14. 9. 76

⑰

Offenlegungstag: 7. 4. 77

⑯

Unionspriorität:

⑰ ⑯ ⑰

15. 9. 75 USA 613553

29. 3. 76 USA 671044

29. 4. 76 USA 681594

⑯

Bezeichnung: Akarizid und aphizid wirksame  
2-Höheralkyl-3-hydroxy-1,4-naphthochinoncarbonsäureester

⑰

Anmelder: E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del. (V.St.A.)

⑰

Vertreter: Schiff, K.L.; Füner, A.v., Dr.; Strehl, P., Dipl.-Ing.; Schübel-Hopf, U., Dr.;  
Ebbinghaus, D., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

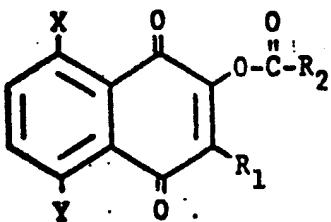
⑰

Erfinder: Bellina, Russell Frank, Charleston, W.Va.; Fost, Dennis Lynn, Newark,  
Del. (V.St.A.)

DT 26 41 343 A 1

Patentansprüche

1. Verbindung der Formel I



worin

$R_1$  = gerade, verzweigtes oder cyclisches

$C_8-C_{14}$ -Alkyl;

$R_2$  = gerades oder verzweigtes  $C_1-C_{17}$ -Alkyl,  $C_2-C_{17}$ -

Alkenyl,  $C_2-C_6$ -Cycloalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,

$-CH_2OCH_3$ ,  $-CH_2OCH_2CH_3$  oder  $-CH=CH-COOH$ ; mit

Ausnahme, daß Alkyl nicht  $C_1-C_6$  und Cycloalkyl

nicht  $C_3-C_6$  sein darf, wenn X und Y H bedeuten,

X und Y = H, F, Cl, Br, Methyl oder Methoxy sind,

wobei, wenn  $R_1$   $C_8-C_{11}$ -Alkyl ist, mindestens eines der Symbole

X und Y eine andere Bedeutung als H hat.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß  $R_2$   $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_2-C_3$ -Alkenyl, Methoxy oder  
Äthoxy bedeuten.

3. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $R_2$  Methyl oder Äthyl bedeuten.
4. 3-Acetoxy-2-n-tridecyl-1,4-naphthochinon.
5. 3-Acetoxy-2-n-tetradecyl-1,4-naphthochinon.
6. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eines der Symbole X und Y eine analoge Bedeutung als H hat.
7. Verbindung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß  $R_1$  gerades oder verzweigtes  $C_{11}$ - $C_{14}$ -Alkyl bedeutet.
8. Verbindung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß  $R_2$  Alkyl mit 1-6 C-Atomen, Alkenyl mit 2 oder 3 C-Atomen, Methoxy oder Äthoxy bedeutet.
9. Verbindung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß X oder Y H bedeutet.
10. Verbindung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß  $R_1$  gerades  $C_{11}$ - $C_{14}$ -Alkyl bedeutet.
11. Verbindung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß  $R_2$  Methyl oder Äthyl ist.

709814/1086

12. Verbindung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß  $R_1$  gerades oder verzweigtes Alkyl mit 11-14 C-Atomen,  $R_2$  Alkyl mit 1-6 C-Atomen, Alkenyl mit 2-3 C-Atomen, Methoxy oder Äthoxy ist.

13. Verbindung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß  $R_1$  gerades Alkyl mit 11-14 C-Atomen ist.

14. Verbindung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß  $R_2$  Methyl oder Äthyl bedeutet.

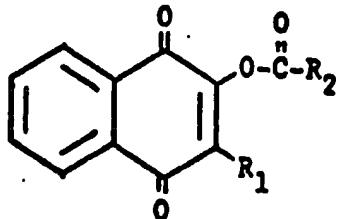
15. Verbindung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß  $R_1$  gerades  $C_{11}$ - $C_{14}$ -Alkyl,  $R_2$  Methyl oder Äthyl und Y H bedeuten.

16. 3-Acetoxy-5-chlor-2-n-dodecyl-1,4-naphtochinon.

17. Verfahren zum Schutz von Pflanzen vor Akarinen und Aphiden, dadurch gekennzeichnet, daß man erstere mit einer wirksamen Menge einer Verbindung nach den Ansprüchen 6-16 behandelt.

18. Akarizide und aphizide Mittel, bestehend aus mindestens einem Tensid (a), einem festen oder flüssigen Verdünnungsmittel und einer Verbindung nach Ansprüchen 6 bis 16.

19. Verfahren zum Schutz von Pflanzen vor Akarinen und Aphiden, dadurch gekennzeichnet, daß man erstere mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel



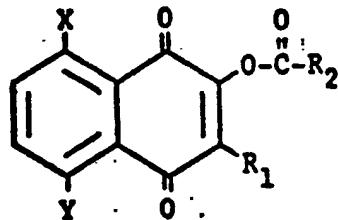
worin  $R_1$  = gerades, verzweigtes oder cyclisches

$C_8-C_{14}$ -Alkyl;

$R_2$  = gerades oder verzweigtes  $C_1-C_{17}$ -Alkyl,  $C_2-C_{17}$ -Alkenyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $-CH_2OCH_3$ ,  $-CH_2OCH_2CH_3$  oder  $-CH=CH-COOH$

bedeuten, behandelt.

#### 20. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I



worin

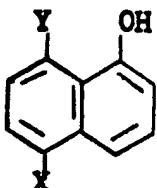
$R_1$  = gerade, verzweigtes oder cyclisches  
 $C_8-C_{14}$ -Alkyl;

$R_2$  = gerades oder verzweigtes  $C_1-C_{17}$ -Alkyl,  $C_2-C_{17}$ -Alkenyl,  $C_2-C_6$ -Cycloalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $-CH_2OCH_3$ ,  $-CH_2OCH_2CH_3$  oder  $-CH=CH-COOH$ ; mit Ausnahme, daß Alkyl nicht  $C_1-C_6$  und Cycloalkyl nicht  $C_3-C_6$  sein darf, wenn X und Y H bedeuten,

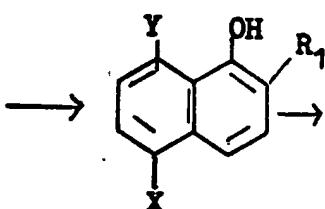
X und Y = H, F, Cl, Br, Methyl oder Methoxy sind,

wobei, wenn  $R_1$   $C_8-C_{14}$ -Alkyl ist, mindestens eines der Symbole X und Y eine andere Bedeutung als H hat,

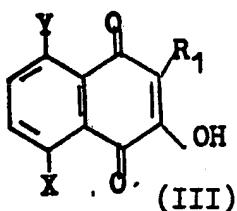
dadurch gekennzeichnet, daß man von einem substituierten Naphtol ausgehend



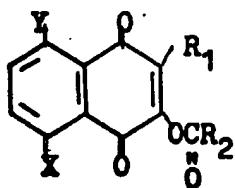
wobei X und Y die oben genannte Bedeutung besitzen in bekannter Weise alkyliert zu einer Verbindung der Formel



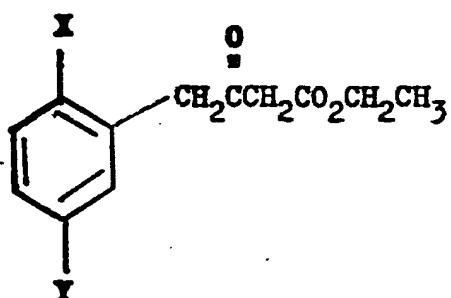
wobei Y, X und R<sub>1</sub> die oben genannte Bedeutung besitzen, die Verbindung oxydiert zu einer Verbindung der Formel



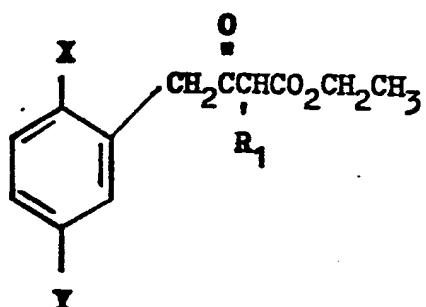
wobei X, Y und R<sub>1</sub> die oben genannte Bedeutung besitzen und diese Verbindung dann in bekannter Weise verestert wird oder zu einer Verbindung



von einem 4-Phenyl-3-oxobuttersäureester der Formel  
709814/1085



in bekannter Weise zu einer Verbindung der Formel



umsetzt und dann in bekannter Weise den Ring schließt.

PATENTANWÄLTE  
SCHIFF v. FÜNER STREHL SCHÜBEL-HOPF EBBINGHAUS  
2641343  
MARIAHILFPLATZ 2 & 3, MÜNCHEN 90  
POSTADRESSE: POSTFACH 95 01 60, D-8000 MÜNCHEN 95

E.I. DU PONT DE NEMOURS  
AND COMPANY

DIPLO. CHEM. DR. OTMAR DITTMANN (+1978)  
KARL LUDWIG SCHIFF  
DIPLO. CHEM. DR. ALEXANDER v. FÜNER  
DIPLO. ING. PETER STREHL  
DIPLO. CHEM. DR. URSULA SCHÜBEL-HOPF  
DIPLO. ING. DIETER EBBINGHAUS

TELEFON (089) 48 20 54  
TELEX 5-23 565 AURO D  
TELEGRAMME AUROMARCPAT MÜNCHEN

DA-17162

14. September 1976

Prioritäten: 15. September 1975, USA, 613 553  
29. März 1976, USA, 671 044  
29. April 1976, USA, 681 594

Akarizid und aphizid wirksame

2-Höheralkyl-3-hydroxy-1,4-naphthochinon-carbonsäureester

Die Erfindung bezieht sich auf akarizid und aphizid wirk-  
same 2-Höheralkyl-3-hydroxy-1,4-naphthochinon-carbonsäure-  
ester.

In den US-PS 2 553 647 und 2 553 648 werden die 2-Alkyl-  
3-hydroxy-1,4-naphthochinoncarbonsäure und ihre entspre-  
chenden Esterabkömmlinge beschrieben. Diese Verbindungen  
sollen eine antagonistische Wirkung gegen Organismen be-  
sitzen, die Malariainfektionen verursachen.

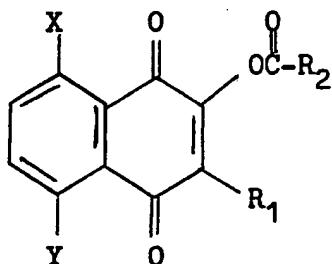
Die US-PS 2 572 946 behandelt die Verwendung von nicht-  
acylierten Verbindungen als Akarizide.

Nakanishi et al. JACS 1952, 3910-3915 beschreibt das n-  
Undecyl-Analogon des 2-Alkyl-3-hydroxy-1,4-naphthochinons.

709814/1085

In dieser Veröffentlichung wird über die Verwendung dieser Verbindung nichts gesagt.

Die vorliegende Erfindung betrifft akarizid und aphizid wirkende Verbindungen, Verfahren zu deren Herstellung, Kompositionen, welche diese Verbindungen enthalten, und Verfahren zur Verwendung derselben zum Schutz von Pflanzen und Tieren vor Milben und Blattläusen, der Formel I



worin

R<sub>1</sub> = gerades, verzweigtes oder cyclisches  
C<sub>8-14</sub> Alkyl;

R<sub>2</sub> = gerades oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>17</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>17</sub>  
Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy,  
-CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> oder -CH=CH-COOH;  
und

X und Y = H, F, Cl, Br, Methyl oder Methoxy.

Die Verbindungen, in denen mindestens eines der Symbole X und Y eine andere Bedeutung als Wasserstoff haben, sind neu.

Verbindungen mit R<sub>1</sub> = Alkyl mit 12-14 Kohlenstoffatomen sind ebenfalls neu.

Kombinationen der erfindungsgemäßen Verbindungen mit anderen Akariziden, insbesondere mit Chlordimeform ("Galecron"), Formetanat ("Carzol"), Propargit ("Omite"), Tetradifon ("Tedion") und Benomyl zeigen eine bessere Gesamtwirkung als die Verbindungen allein genommen. Derartige Gemische sind ebenfalls neu.

Die Verbindungen der Formel I sind Akarizide und Aphizide. Bringt man eine wirksame Menge dieser Verbindungen in Be- rührung mit Milben oder Blattläusen, so werden diese Schäd- linge getötet. Die erfindungsgemäß vorgeschlagenen Verbin- dungen können also zum Schutz von Pflanzen und Tieren gegen die Einwirkung von Milben oder Blattläusen verwendet werden.

Bevorzugt wegen der einfachen Herstellung sind Verbindungen mit  $R_1$  in der Bedeutung von gerades  $C_8-C_{14}$ -Alkyl.

Wegen ihrer bioziden Wirkung besonders bevorzugt sind Verbin- dungen mit  $R_1$  in der Bedeutung von gerades  $C_{12}-C_{14}$ -Alkyl. Mit diesen Verbindungen besprühte Milbeneier sterben ab. Etwas höhere Wirkungsdosen als sie zur Bekämpfung der beweglichen Formen verwendet werden, zeigen nämlich gute ovizide Wirkung.

Bevorzugt wird  $R_2$  in der Bedeutung von  $C_1-C_6$ -Alkyl insbesonde- re bevorzugt geradkettiges  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_2-C_3$ -Alkenyl, Methoxy oder Äthoxy, insbesondere Äthyl oder Methyl. Aufgrund ihrer Über- aus hohen akariziden und aphiziden Wirksamkeit werden folgende Verbindungen bevorzugt:

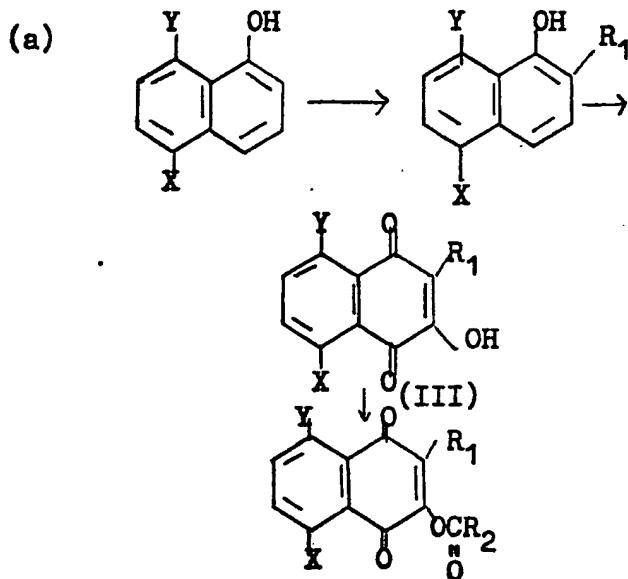
- 3-Acetoxy-2-n-tetradecyl-1,4-naphthochinon;
- 3-Acetoxy-2-n-dodecyl-1,4-naphthochinon;
- 3-Propionyloxy-2-n-tetradecyl-1,4-naphthochinon;
- 2-n-Dodecyl-3-propionyloxy-1,4-naphthochinon;
- 3-Butyryloxy-2-n-tetradecyl-1,4-naphthochinon;
- 2-n-Dodecyl-3-methoxycarbonyloxy-1,4-naphthochinon;
- 2-n-Dodecyl-3-äthoxycarbonyloxy-1,4-naphthochinon;
- 3-Butyryloxy-2-n-dodecyl-1,4-naphthochinon;
- 2-n-Dodecyl-3-isobutyryloxy-1,4-naphthochinon;
- 3-Acetoxy-5-chlor-2-dodecyl-1,4-naphthochinon.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Er- findung werden die erfindungsgemäßen Verbindungen in Mischung mit einem Superior oil, vorzugsweise mit einer geringeren

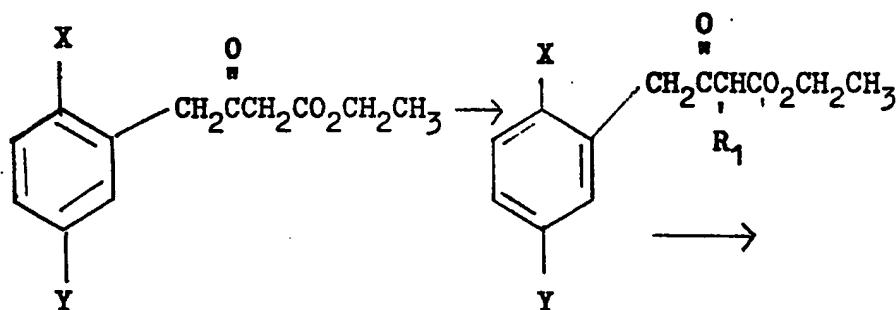
Menge an Superior oil, z.B. weniger als 5 Gew.-%, aufgebracht. Die dabei erhaltene akarizide Wirkung ist größer als dem Summeneffekt entspricht. Superior oils werden in Chapman et al. Selection of a Plant Spray Oil Combining Full Pesticidal Efficiency with Minimum Plant Injury Hazards, Jour. Econ. Ent., 1962, 55:737-43 beschrieben. Die erhaltene Mischung der Verbindung mit dem Superior oil ist neu.

Die Verbindungen der Formel I können nach den Verfahrensweisen hergestellt werden, wie sie in dem eingangs zitierten Artikel aus J. Am. Chem. Soc. und den US-PS 2 553 647 und 2 553 648 beschrieben sind. Die letzte Stufe der Synthese kann auch durchgeführt werden, indem man das entsprechende 2-Alkyl-3-hydroxy-1,4-naphthochinon (III) mit einem geeigneten Säurechlorid oder-anhydrid in Gegenwart von mindestens einem Äquivalent an Amin, wie Pyridin oder Triäthylamin oder das Salz des 2-Alkyl-3-hydroxy-1,4-naphthochinons mit einem geeigneten Säurechlorid oder-anhydrid in einem inerten Lösungsmittel behandelt.

Die Verbindungen können entweder (a) aus entsprechend substituiertem Naphthol nach DT-OS 2 520 739, (11/9/75), oder (b) aus 4-Phenyl-3-oxobuttersäureester nach Fieser, et al., US-PS 2 553 647 hergestellt werden:



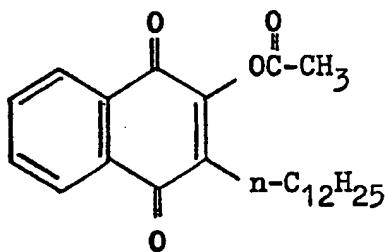
(b)



Die folgenden Beispiele illustrieren das Herstellungsverfahren.

Beispiel 1

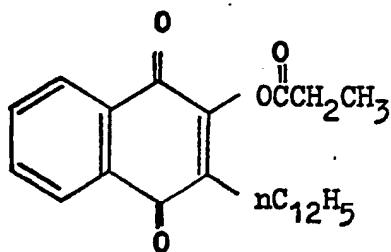
Herstellung von 3-Acetoxy-2-n-dodecyl-1,4-naphthochinon



Eine Mischung von 2 Teilen 2-n-Dodecyl-3-hydroxy-1,4-naphthochinon, 0,81 Teilen Triäthylamin und 0,63 Teilen Acetylchlorid und 50 Teilen Methylenchlorid werden bei Raumtemperatur 30 Stunden gerührt. Die erhaltene Mischung wird zwischen Methylenchlorid und Wasser verteilt. Die Methylenchloridschicht wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet, dann filtriert und unter verminderter Druck eingedampft. Der Rückstand wird aus Petroläther (Siedepunkt 30 bis 60°C) kristallisiert und ergibt 1,2 Teile 3-Acetoxy-2-n-dodecyl-1,4-naphthochinon mit einem Schmelzpunkt von 57 bis 58°C.

Beispiel 2

Herstellung von 2-n-Dodecyl-3-propionyloxy-1,4-naphthochinon



Eine Mischung von 4 Teilen 2-n-Dodecyl-3-hydroxy-1,4-naphthochinon, 4,4 Teilen Propionsäureanhydrid und 50 Teilen Pyridin wird bei Raumtemperatur 16 Stunden gerührt. Die erhaltene Mischung wird dann unter verminderter Druck zur Entfernung des Pyridins eingedampft. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert, so daß man 2,9 Teile 2-n-Dodecyl-3-propionyloxy-1,4-naphthochinon mit einem Schmelzpunkt von 42 bis 44°C erhält.

Beispiel 3

Herstellung von 2-n-Dodecyl-3-hydroxy-1,4-naphthochinon-Na

Eine Dispersion aus 1,9 Teilen NaOH in 250 Teilen Tetrahydrofuran wird einer Lösung aus 26 Teilen 2-n-Dodecyl-3-hydroxy-1,4-naphthochinon in 450 Teilen Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur zugesetzt, danach wird 1 Stunde gerührt und schließlich filtriert, wodurch man die weinrote Lösung des Na-Salzes erhält.

Beispiel 4

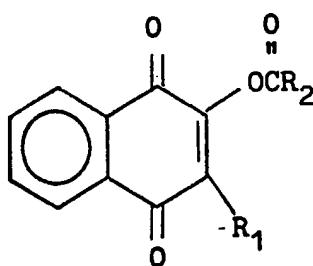
Herstellung von 2-n-Dodecyl-3-methoxycarbonyloxy-1,4-naphthochinon

T = Teile.

60 T. der nach Bsp. 3 erhaltenen Salzlösung werden mit 0,59 T. Methylchlorformiat in 10 T. Tetrahydrofuran 1 St. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Stehenlassen über Nacht wird die Suspension filtriert und das Filtrat bis zur Trockene eingedampft. Nach Umkristallisieren des Rückstandes aus Acetonitril erhält man 2,0 T. 2-n-Dodecyl-3-methoxycarbonyloxy-1,4-naphthochinon, Sp. 70-72°C.

Mit einem geeigneten 2-Alkyl-3-hydroxy-1,4-naphthochinon sowie Säurechlorid bzw. -anhydrid können entsprechend Bsp. 1-4 die nachfolgend aufgeführten Verbindungen hergestellt werden.

Tabelle 1



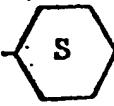
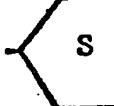
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Sp. (°C)
-n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
-n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
-n-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	-CH <sub>3</sub>	51-53
-n-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	N <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5209
-n-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	N <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5131
-n-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5155

Tabelle 1 (Fortsetzung)

$R_1$	$R_2$	Sp. ( $^{\circ}$ C)
$-n-C_{12}H_{25}$	$-CH_3$	57-58
$-n-C_{12}H_{25}$	$-CH_2CH_3$	42-44
$-n-C_{12}H_{25}$	$-CH_2CH_2CH_3$	$N_D^{25} 1.5120$
$-n-C_{13}H_{27}$	$-CH_3$	58-60
$-CH-CH_2-C_9H_{19}$	$-CH_3$	$N_D^{25} 1.5332$
$CH_3$	$CH_3$	
$-(CH_2)_9-CH(CH_3)_2$	$-CH-CH_3$	
$-(CH_2)_3-\langle S \rangle$	$-CH_3$	72-74
$-[S]C_6H_4C_6H_4S-$	$-CH_3$	
$-n-C_{14}H_{29}$	$-CH_3$	62-63
$-n-C_{12}H_{25}$	$-CH(CH_3)_2$	$N_D^{25} 1.5157$
$-n-C_{10}H_{21}$	$-CH_3$	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

2641343

$R_1$	$R_2$	Sp. (°C)
$-n-C_{14}H_{29}$	$CH_2CH_3$	52-53°
$-n-C_{14}H_{29}$	$CH_2CH_2CH_3$	40-41°
$-n-C_{14}H_{29}$	$-CH$ $\quad\quad\quad\backslash$ $\quad\quad\quad CH_2$ $\quad\quad\quad/$ $\quad\quad\quad CH_2$	65-67°
$-n-C_{12}H_{25}$	$-CH$ $\quad\quad\quad\backslash$ $\quad\quad\quad CH_2$ $\quad\quad\quad/$ $\quad\quad\quad CH_2$	59-61
$-n-C_{12}H_{25}$		50-52
$-n-C_{12}H_{25}$		
$-n-C_{12}H_{25}$	$-(CH_2)_4CH_3$	$N_D^{25}$ 1.5133
$-n-C_{12}H_{25}$	$-C(CH_3)_3$	$N_D^{25}$ 1.5133
$-n-C_{12}H_{25}$	$-OCH_3$	70-72
$-n-C_{12}H_{25}$	$-OCH_2CH_3$	42-47
$-n-C_{12}H_{25}$	$-O-CH(CH_3)_2$	$[IR > 0 \quad 1753 \text{ cm}^{-1}]$

709814/1085

ORIGINAL INSPECTED

Tabelle 1 (Fortsetzung)

2641343

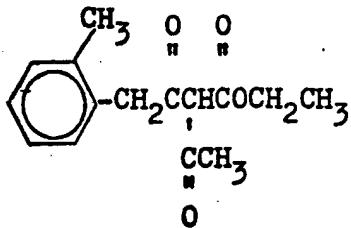
Sp.  
( $^{\delta}$ C)

<u>R</u> <sub>1</sub>	<u>R</u> <sub>2</sub>	
-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	69-71
-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	[IR >= 1791 cm <sup>-1</sup> ]
-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> CH <sub>3</sub>	51-53
-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> CH <sub>3</sub>	
-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-CH=CH <sub>2</sub>	
-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-CH=CHCH <sub>3</sub>	43.5-44.5
	CH <sub>3</sub>	
-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-C=CH <sub>2</sub>	N <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5202
-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-CH=CH-CO <sub>2</sub> H	N <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5162
-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-CH=CH-CH=CH-CH <sub>3</sub>	68-74
-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	
	-CH <sub>3</sub>	68-69
n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	N <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5141
n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	54-57
	-CH <sub>3</sub>	91-93
	709814/1085	
-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CH=CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	

ORIGINAL INSPECTED

Beispiel 5

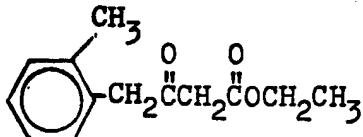
Herstellung von 2-Acetyl-4-(2-methylphenyl)-3-oxobutter-säureäthylester



Nach M. Viscontini und N. Merckling, Helvetica Chimica Acta, 35, 2280 (1952) werden 2.65 T. Magnesiumspäne mit 15 T. abs. Äthanol bei Raumtemperatur und 0,5 T. Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Nach Abklingen der Reaktion werden 100 T. trockener Äther zugegeben. Das Gemisch wird dann ohne Kühlung bis zum Aufhören der Reaktion gerührt und dann mit 19.6 T. Äthyl-3-oxobuttersäureester in 20 T. trockenem Äther unter Eiskühlung versetzt und gut gerührt. Der erhaltene Niederschlag wird gelöst, die Lösung wird dann in einem Eis-Salz-Bad gekühlt und langsam mit 16 T. 2-Methylphenylacetylchlorid versetzt, wonach man über Nacht bei Raumtemperatur stehenläßt und schließlich mit Eis und  $H_2SO_4$  vereinigt. Die Ätherschicht wird abgetrennt, mit  $H_2O$  gewaschen, mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und schließlich destilliert, wodurch man die Titelverbindung als rohes Öl erhält.

Beispiel 6

Herstellung von 4-(2-Methylphenyl)-3-oxobuttersäureäthylester.

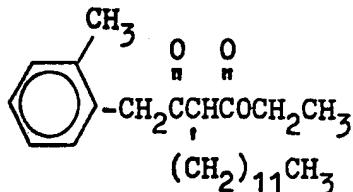


Nach Hunsdiecher Berichte, 75, 454 (1942) wurden 26 Teile 2-Acetyl-4-(2-methylphenyl)-3-oxobuttersäureäthylester 10 Stunden bei Raumtemperatur mit 100 T. Äthanol und 6,8 T. Na-Äthoxid gerührt. Das Gemisch wird mit  $H_2O$  verdünnt und mit Äther extrahiert. Das Lösungsmittel wird schließlich abgedampft, wodurch man die Titelverbindung erhält.

709814/1085

### Beispiel 7

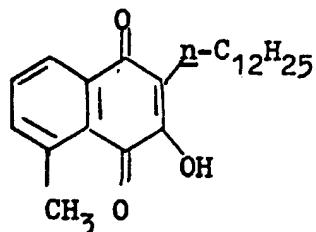
## Herstellung von 2-/(2-Methylphenyl)acetyl/tetradecansäure-äthylester.



3 Teile 4-(2-Methylphenyl)-3-oxobuttersäureäthylester, 1 T. Na-Methoxid, 4,6 T. 1-Brom-dodecan, 0,5 T. NaJ und 50 T. abs. Äthanol werden 4 St. unter Rückflußbedingungen erhitzt und dann 18 St. bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Gemisch stark eingeengt, mit 100 T. Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt wird mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ - und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Durch Abdampfen des Äthers erhält man 6 T. rohen Äthyl-2/(2-methylphenyl)-acetyl/tetradecansäureäthylester als Öl, das nicht weiter gereinigt wird.

### Beispiel 8

## Herstellung von 2-Dodecyl-3-hydroxy-5-methyl-1,4-naphthochinon.



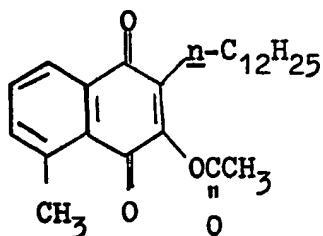
4 T. roher 2-/(2-Methylphenyl)-acetyl/tetradecansäureäthylester nach Bsp. 7 werden mit 12 T. kalte konz.  $H_2SO_4$  vereinigt und bei Raumtemperatur 66 St. gerührt. Danach wird in Eiswasser gegossen und mit 50 %-iger wässriger Natronlauge leicht alkalisch gestellt. Danach wird zur Lösung der organischen Substanz mit ausreichend Äthanol versetzt und die Lösung 3 St. belüftet. Dann wird zweimal mit 100 T. Petroläther extrahiert, mit Salzsäure angesäuert und erneut

709814/1085

mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt wird mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird aufgenommen in Acetonitril und filtriert. Das Filtrat wird bis zur Trockene eingedampft. Dieser Rückstand wird mit Petroläther trituriert, wodurch man 0,2 g der Titelverbindung, Sp. 92-93°C erhält.

### Beispiel 9

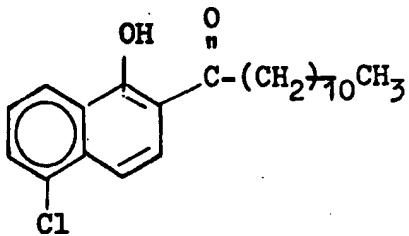
## Herstellung von 3-Acetoxy-2-dodecyl-5-methyl-1,4-naphthochinon.



3,8 T. 2-Dodecyl-3-hydroxy-5-methyl-1,4-naphthochinon, 8 T. Essigsäureanhydrid und 32 T. Pyridin werden bei Raumtemperatur 16 St. gerührt. Zur Entfernung des Pyridins wird das Gemisch unter verminderterem Druck eingedampft. Der Rückstand wird umkristallisiert (aus Methanol), was 2,5 T. der Titelverbindung, Sp. 69-75°C ergibt.

### Beispiel 10

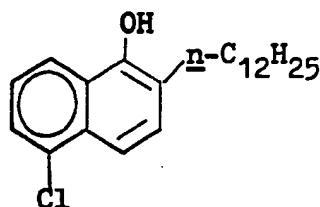
## Herstellung von 1-(5-Chlor-1-hydroxynaphthalin-2-yl)-1-dodecanon.



16,6 T. 5-Chlor-1-naphthalenol (Erdmann und Kirchoff, Liebig's Ann., 247, 372 (1888), 19,2 T. Dodecansäure und 132 T.  $\text{BF}_3$ -Äther-Komplex (48 %  $\text{BF}_3$ ) werden unter Stickstoff im Dampfbad 6 St. gerührt. Danach werden 114 T.  $\text{H}_2\text{O}$  zugesetzt, und der Äther durch weiteres Erwärmen abgetrieben. Das Gemisch wird in Eis gekühl, und der erhaltene gelbbraune Feststoff filtriert und umkristallisiert (aus Äthanol), der 18 T. der gelben Titelverbindung, Sp. 86-87°, ergibt.

Beispiel 11

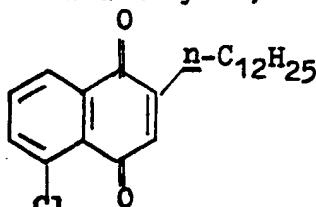
Herstellung von 5-Chlor-2-dodecyl-1-naphthalenol



Eine Lösung aus 17,4 T. 1-(5-Chlor-1-hydroxynaphthalen-2-yl)-1-decanon und 107 T. 37 % HCl in 2,5 T. Äthanol wird während 26 St. unter Rückflußbedingungen mit 40 T. Zinkpulver gerührt, das durch Behandlung mit 3 T.  $\text{HgCl}_2$  und 53 T. 2,1 % Salzsäure unter nachfolgendem Waschen mit Äthanol amalgamiert wurde. Das Zinkamalgam wird während der gesamten Reaktionsdauer in kleinen Portionen zugesetzt. Nach Kühlen wird der Feststoff abgetrennt. Dann wird in Äthanol gelöst, das Zinkamalgam filtriert, und nach Abkühlen erhält man dann 0,5 T. Ausgangsmaterial, das filtriert wird. Einengen des Filtrats, Reinigung durch Umkristallisation aus Äthanol und Säulenchromatographie auf Silicagel mit 1-Chlorbutan als Eluens ergeben 12 T. der Titelverbindung, Sp. 68-70°C.

Beispiel 12

Herstellung von 5-Chlor-2-dodecyl-1,4-naphthochinon.

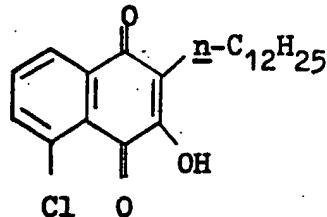


709814/1085

5,4 T. 5-Chlor-2-dodecyl-1-naphthalenol, 18 T. 96 % Schwefelsäure, 71,5 T. Eisessig und 29 T. Wasser wurden bei 70° gerührt und tropfenweise mit 8,85 T. kaltes 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> während 8 St. versetzt. Danach wird bei 70° noch 17 St. weiter gerührt, gekühlt, der orangefarbene Feststoff in Methylchlorid aufgenommen, und der Extrakt mit Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert. Der gelbbraune Feststoff wird säulenchromatographisch aus 1-Chlorbutan auf Silicagel gereinigt, was 2 T. der Titelverbindung, Sp. 57,5-58,5°C, ergibt.

Beispiel 13

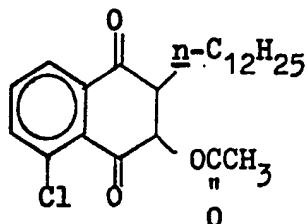
Herstellung von 5-Chlor-2-dodecyl-3-hydroxy-1,4-naphthochinon.



1,7 T. 5-Chlor-2-dodecyl-1,4-naphthochinon, 25 T. Äthanol, 0,626 T. wasserfreies Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 6,3 T. Wasser wurden mit 1,13 T. 30 % Wasserstoffperoxid bei 32°C in Kontakt gebracht und 10 Min. unter Rückflußbedingungen behandelt. Das erhaltenen Gemisch wird dann auf 50° abgekühlt, wonach man mit einer Lösung aus 1,56 T. KOH in 49,5 T. Äthanol versetzt. Das tiefrote Gemisch wird während 25 Min. auf 50°C erwärmt, wonach man 45 Min. bei dieser Temperatur hält. Nach Abkühlen auf 10°C wird das Gemisch mit 251 T. 2,72 % HCl kontaktiert. Die gelben Kristalle werden filtriert, getrocknet und säulenchromatographisch auf Silicagel unter Verwendung von 1-Chlorbutan als Eluens gereinigt. Nach Entfernung des Lösungsmittels erhält man 1,4 T. der Titelverbindung, Sp. 102-104°C.

Beispiel 14

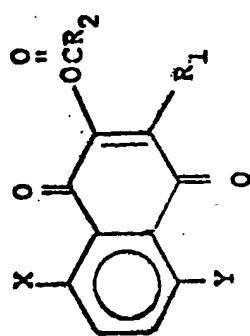
Herstellung von 3-Acetoxy-5-chlor-2-dodecyl-1,4-naphthochinon.



0,95 T. 5-Chlor-2-dodecyl-3-hydroxy-1,4-naphthochinon in 20 T. wasserfreies Tetrahydrofuran werden unter  $N_2$  einer Mischung aus 0,0635 T. NaH in 40 T. Tetrahydrofuran unter Rühren während 45 Min. bei Raumtemperatur zugesetzt. Danach versetzt man mit einer Lösung aus 0,275 T. Acetylchlorid in 30 T. Tetrahydrofuran und röhrt während 5 St. Das Tetrahydrofuran wird unter verminderter Druck abdestilliert, und der Rückstand in Methylenechlorid aufgenommen und dann mit Wasser, 10 % HCl, viermal mit Wasser gewaschen, mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und destilliert. Der erhaltene gelbe Feststoff wird säulenchromatographisch auf Silicagel unter Verwendung von 1-Chlorbutan als Eluens gereinigt. Nach Entfernung des Lösungsmittels erhält man 0,9 T. der Titelverbindung, Sp. 57-59°C.

Mit einem geeigneten 2-Alkyl-3-hydroxy-1,4-naphthochinon sowie Säurechlorid bzw. -anhydrid können entsprechend Bsp. 5 bis 14 die in Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen hergestellt werden.

Tabelle 2



<u>R<sub>1</sub></u>	<u>R<sub>2</sub></u>	<u>Y</u>	<u>sp. C)</u>
-n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl	--
-n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	--
-s-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-CH <sub>3</sub>	Cl	--
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -S-	-CH <sub>3</sub>	Cl	--
-n-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	-CH <sub>3</sub>	Cl	--
-n-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>
-n-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	-OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H
-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	Br	--
-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-CH <sub>3</sub>	Cl	OCH <sub>3</sub>
-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	Cl
-s-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl	Br
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -S-	-CH <sub>3</sub>	Cl	H
-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-Cyclohexyl	Br	H
-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	F	H

709814/1085

- 14 -  
83

2641343

Tabelle 2 (Fortsetzung)

2641343

<u>R<sub>1</sub></u>	<u>R<sub>2</sub></u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>(°C)</u>
-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C1	F	
-n-C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-O-CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	
-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> CH <sub>3</sub>	C1	H	
-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-CH=CH <sub>2</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	
-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-CH=CHCH <sub>3</sub>	Br	F	
-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	Br	
-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-CH=CH <sub>2</sub>	C1	H	
-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-CH=CHCO <sub>2</sub> H	C1	H	
-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	C1	H	
-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	C1	H	
-n-C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	-CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	
-s-C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -S-	-CH=CHCH <sub>3</sub>	C1	H	
-n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-CH <sub>3</sub>	C1	H	
-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-CH <sub>3</sub>	Br	Br	
-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	F	
-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	
-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-CH <sub>3</sub>	Br	Br	
-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-CH <sub>3</sub>	H		

709814 / 1086

Die Verbindungen der Formel I werden als Akarizide eingesetzt und dienen zum Schutz von Pflanzen und Tieren gegen die schädliche Wirkung dieser Schädlinge. Insbesondere können somit Obst, Feldfrüchte, Gemüse, Zierpflanzen, Vögel und andere Warmblüter einschließlich der Menschen geschützt werden.

Die Akarinen kommen in Berührung mit dem erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen entweder in Form von Besprühungen oder durch Laufen über Oberflächen, die mit einer Verbindung der Formel I behandelt wurden, wobei sie gereizt werden und diesen Bereich verlassen, oder getötet werden, wenn sie einer wirksamen Dosis ausgesetzt wurden. Die meisten Pflanzen oder Tiere können zwar die Anwesenheit einer sehr geringen Anzahl von Akarinen ohne einen offensichtlich schädlichen Effekt vertragen, die Fortpflanzungsrate dieser Schädlinge ist jedoch enorm. Im allgemeinen vermehren sich die Akarinenpopulationen sehr rasch, so daß sie oft nicht mehr mit den üblichen Methoden zur Bekämpfung von Parasiten unter Kontrolle gebracht werden können. Wird eine rasche Vermehrung von Akarinen festgestellt, so müssen sofort Maßnahmen ergriffen werden, um Schäden für wirtschaftlich wichtige Kulturen zu vermeiden. Es besteht also ein Bedürfnis nach einem Verfahren zur sofortigen Verminderung der Vermehrung von Akarinen und damit zur Verhütung von Schäden bei wichtigen Kulturen.

Auch Milbeneier können mit diesen Verbindungen in Form von Sprays abgetötet werden, wobei etwas stärkere Dosen zu verwenden sind als für die Bekämpfung der beweglichen Formen erforderlich ist.

Bereits sehr kleine Mengen an Verbindungen der Formel I sind akarizid wirksam. Außerdem werden die erfindungsgemäß anzuwendenden Verbindungen nicht allzu schnell vom Blatt-

werk durch Regen abgewaschen. Zudem besitzen sie keine schädliche Wirkung auf Marienkäfer, die für Milben wichtige natürliche Feinde sind. Ferner werden die Verbindungen im umgebenden Bereich rasch abgebaut. Die Verbindungen sind auch wirksam gegen phosphorresistente Akarinenstämme.

Die akarizid wirksame Menge hängt von der spezifischen Situation ab. Zu den Variablen, die berücksichtigt werden müssen bei der Auswahl der Menge des Stoffes, gehört die jeweilige Verbindung selbst, dann die jeweilige zu bekämpfende Milbe, die Witterungsbedingungen, die Art der Nutzpflanze, ihr Entwicklungsstadium, das Volumen des aufzubringenden Sprays, der Populationsdruck und die Intervalle zwischen den einzelnen Anwendungsschritten. Für den Pflanzenschutz können unter gewissen Umständen bereits Lösungen oder Suspensionen mit 5 ppm Wirkstoff in einer Spraylösung wirksam sein. Beim Freilandeinsatz sind im allgemeinen jedoch höhere Volumina, d.h. wässrige Sprayzubereitungen mit 40 bis 4.000 ppm Wirkstoff vorteilhaft. Bevorzugt sind Suspensionen mit 80 bis 1.000 ppm und insbesondere solche mit 150 bis 500 ppm. Auf die Fläche bezogen, sind im allgemeinen 0,03 bis 15 kg/ha ausreichend, insbesondere 0,06 bis 8 kg, vorzugsweise 0,1 bis 4 kg. Im Obstbau wird bis zur Tropfenbildung gesprüht.

Es kann erwünscht oder auch zweckmäßig sein, die erfindungsgemäß vorgeschlagenen Verbindungen mit anderen landwirtschaftlichen Pestiziden oder Zusätzen zu mischen. Solche Mischungen erhöhen oft die Wirksamkeit der Anwendung auf Akarinen und erweitern den Bekämpfungsbereich durch Einschluß anderer Schädlinge, wie Insekten, Fungi, Nematoden oder Bakterien. Eine Mischung mit Pestizidöl (raffiniertes Erdöl) oder Superior oil zeigt eine größere Wirkung auf Akarinen als dem reinen Summeneffekt entspricht. Andere Pestizide, die mit den erfindungsgemäß vorgeschlagenen Verbindungen zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums gemischt werden können, sind folgende:

Diazinon

- 0,0-Diäthyl-0-(2-isopropyl-4-methyl-6-pyrimidyl)phosphorthioat

709814/1085

Disulfoton	- 0,0-Diäthyl-S-2-(äthylthio)äthylphosphordithioat
Phorat	- 0,0-Diäthyl-S-(äthylthio)methylphosphordithioat
Oxamyl	- S-Methyl-1-(dimethylcarbamoyl)-N-/(methylcarbamoyl)oxy/thioformimidat
Methomyl	- S-Methyl-N-(methylcarbamoyloxy)thioacetimidat
Benomyl	- 1-Butylcarbamoyl-2-benzimidazolcarbaminsäure-methylester
Captan	- N-Trichlormethylthiophthalimid
Maneb	- Äthylenbisdithiocarbaminsäure-Mangansalz
Carboxin	- 5,6-Dihydro-2-methyl-1,4-oxathiin-3-carboxanilid
Streptomycin	- 2,4-Diguanidino-3,5,6-trihydroxycyclohexyl-5-deoxy-2- $\alpha$ -(2-deoxy-2-methylamino- $\alpha$ -glycopyranosyl)-3-formylpentofuranosid.
Azinphosmethyl	- 0,0-Dimethyl-5-/(4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3-(4H)ylmethyl/phosphordithioat.

Die Verbindungen sind besonders geeignet zum Schutz von lebenden Pflanzen, wie Früchte tragenden Bäumen, Nüsse tragenden Bäumen, Zierbäumen, Waldbäumen, Gemüseanpflanzungen, Gartenkulturen (einschließlich Ziergärten, kleine Früchte und Beeren), Kornfrüchten und Samen. Apfelbäume, Pfirsichbäume, Baumwolle, Zitrusbäume, Bohnen und Erdnüsse sind besonders empfindlich gegen Milbenbefall und können durch Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen geschützt werden. Um einen Schutz während der Wachstumsperiode zu sichern (z.B. von Juni bis August in der nördlichen Hemisphäre) sollte eine Mehrfachanwendung in den gewünschten Intervallen erfolgen.

Viele Milbenarten können durch die erfindungsgemäßen Verbindungen bekämpft werden. Im folgenden wird eine Liste an repräsentativen bekämpfbaren Milben mit der Art der Schädigung, die sie verursachen, gegeben:

*Panonychus ulmi* und *Tetranychus urticae*, die im allgemeinen als "Obstgartenmilben" benannt werden und die sehr viele Laubbäume befallen, wie Apfel-, Birnen-, Kirsch-, Zwetschgen- und Pfirsichbäume; *Tetranychus atlanticus*, *T. cinnabarinus* und *T. pacificus*, die Baumwolle und zahlreiche andere Pflanzen befallen; *Paratetranychus citri* und andere, die Zitrusfrüchte befallen; *Phyllocoptes oleivora*, welche Zitrusrost bewirkt; *Bryobia praetiosa*, die Klee, Luzerne und andere Pflanzen befällt, und *Aceria neocynodromis*, die Gräser und andere Pflanzen befällt., *Tetranychus medanieli*, die im Nordwesten der USA abfallende Früchte befällt, und *Oligonychus pratensis*, die Sorghum und andere Gräser befällt.

Brauchbare Mittel, enthaltend die Verbindungen der Formel I, können in üblicher Weise hergestellt werden. Dies sind Dusts, Granulat, Tabletten, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Netzpulver, Emulsionskonzentrate und dgl. Viele dieser Anwendungsarten können direkt verwendet werden. Sprühmittel können durch geeignete Medien gestreckt werden und in Sprühvolumina von einigen bis mehreren hundert Litern pro Hektar appliziert werden. Konzentrierte Mittel werden in erster Linie als Halbfabrikate für weitere Formulierungen eingesetzt. Derartige Halbkonzentrate enthalten im allgemeinen ungefähr 1 bis 99 Gew.-% Wirkstoff(e) und mindestens einen Zusatzstoff a) mit ungefähr 0,1 bis 20 Gew.-% Tensid(e) und b) mit ungefähr 5 bis 99% feste(s) oder flüssige(s) Verdünnungsmittel(n). Insbesondere enthalten diese Mittel die Bestandteile

in den folgenden angenäherten Verhältnissen:

Tabelle 3

	Wirkstoff	Verdünnungs- mittel	Tensid(e)
Netzpulver	20-90	0-74	1-10
Ölsuspensionen, Emul- sionen, Lösungen (ein- schließlich Emulsions- konzentrate)	5-50	40-95	0-15
Wässrige Suspensionen	10-50	40-84	1-20
Dusts	1-25	70-99	0- 5
Granulate oder Tabletten	1-95	5-99	0-15
Hochprozentige Kon- zentrate	90-99	0-10	0- 2

Höhere oder niedrigere Gehalte an Wirkstoff können selbstver-  
ständlich je nach der beabsichtigten Verwendung und den phy-  
sikalischen Eigenschaften der Verbindung vorhanden sein.

Höhere Verhältnisse von Tensid zu Wirkstoff sind manchmal  
erwünscht und werden erhalten durch Einarbeiten in das Mittel  
oder durch Mischen im Tank.

Typische feste Verdünnungsmittel werden von Watkins et al. im  
"Handbook of Insecticide Dust Diluents an Carriers", 2nd Ed.,  
Dorland Books, Caldwell, N.J. beschrieben. Absorptionsfähigere  
Verdünnungsmittel sind für Netzpulver bevorzugt, dichtere für  
Dusts. Typische flüssige Verdünnungsmittel und Lösungsmittel  
werden in Marsden, "Solvents Guide", 2nd. Edn., Interscience,  
New York, 1950 beschrieben. Eine Löslichkeit unter 0,1% ist

bevorzugt für Suspensionskonzentrate, wobei Lösungskonzentrate vorzugsweise stabil gegen Phasentrennung bei 0°C sein sollen. "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", Allured Publ. Corp., Ridgewood, New Jersey, ebenso wie Sisely and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chemical Publ. Co., Inc., New York, 1964, zählen Tenside auf und die empfohlenen Verwendungsarten. Alle diese Mittel können geringere Mengen an Zusätzen enthalten, um Schäumen, Zusammenbacken, Korrosion, mikrobiologisches Wachstum etc. zu verhindern. Vorzugsweise sollten die Bestandteile der Mischungen durch das U.S. Environmental Protection Agency für die Verwendung freigegeben sein.

Die Herstellungsverfahren für die Mischungen sind bekannt. Lösungen werden hergestellt durch einfaches Mischen der Bestandteile. Feine feste Mittel werden hergestellt durch Mischen und üblicherweise Mahlen in einer Hammermühle oder Strahlemühle. Suspensionen können durch Feuchtmahlen (siehe z.B. US-PS 3 060 084) hergestellt werden. Granulate und Tabletten können hergestellt werden durch Versprühen des Wirkstoffes auf vorgeformte granulierte Träger oder durch Agglomeration. Siehe J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical Engineering, 4. Dezember 1967, S. 147 ff und Perry's Chemical Engineer's Handbook, 4th Ed., McGraw-Hill, N.Y., 1963, S. 8-59 ff.

Als weitere Informationsquelle für die Herstellung der erfundungsgemäßen Mittel sei auf folgende Literaturstellen verwiesen:

J.B. Buchanan, US-PS 3 576 834, 27. April 1971, Spalte 5, Zeile 36 bis Spalte 7, Zeile 70 und Beispiele 1-4, 17, 106, 123-140.

R.R. Shaffer, US-PS 3 560 616, 2. Feb. 1971, Spalte 3, Zeile 48 bis Spalte 7, Zeile 26 und Beispiele 3-9, 11-18.

E. Somers, "Formulation", Kapitel 6 in Torgenson, "Fungicides", Band I, Academic Press, New York, 1967.

Eine weitere flüssige Anwendungsart, die besonders für Kleinverbrauch geeignet ist, ist die Aerosol-Form, die unter Druck in einem geeigneten Behälter abgepackt wird. Der Wirkstoff kann in einer Suspension, Emulsion oder Lösung vorliegen. Der Einfachheit der Herstellung und Verwendung wegen werden Lösungen bevorzugt. Der Druck kann durch niedersiedende Flüssigkeiten, wie Propan oder Chlorfluorkohlenstoffe oder durch relativ lösliche Gase, wie Kohlendioxid oder Stickstoffdioxid, erzeugt werden. Die Chlorfluorkohlenstoffe sind bevorzugt, da bei ihnen gute Lösungsfähigkeit und geringe Entflammbarkeit kombiniert sind.

Die akarizide Wirkung der Verbindung der Formel I wird durch folgende Beispiele erläutert.

Beispiel 15

Man verwendet für diesen Versuch Testeinheiten aus Töpfen mit zwei Roten Gartenbohnen im Zweiblatt-Stadium pro Topf. Die Pflanzen werden mit Milben der Art *Tetranychus urticae* infiziert und mit Lösungen der erfindungsgemäßen Verbindungen bis zur Tropfenbildung besprüht. Die Lösungen werden hergestellt durch Auflösen von abgewogenen Wirkstoffmengen in 10 ml Aceton und Verdünnen mit Wasser auf ein Volumen, enthaltend 1:3.000 eines Tensids und zwar TREM 014\*. Der Grad der Abtötung wurde zwei Tage nach dem Aufsprühen bestimmt.

---

\*TREM 014 ist ein Warenzeichen der Nopco Chemical Company für einen mehrwertigen Ester.

Tabelle 4

Verbindungen	Abtötung in %					
	% Spray-Konzentration					
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>		0.002	0.001	0.0005	0.00025
n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-CH <sub>3</sub>		100	100	100	60
n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		100	100	99	56
n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		100	100	99	
n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		100	100	99	
n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>		▽	100	100	98	44
n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		100	100	-	65
n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>		100	100	99	41
n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>		100	100	-	70

Beispiel 16

Bohnenpflanzen wurden bis zur Tropfenbildung mit den angegebenen Konzentrationen an 3-Acetoxy-2-n-dodecyl-1,4-naphthochinon in TREM 014 : Wasser wie 1:3.000 besprüht. Die besprühten Pflanzen wurden 3 Tage stehengelassen und dann mit Milben der Art Tetranychus urticae infiziert.

Die Beurteilung wurde am Tage nach der Infizierung und 11 Tage danach vorgenommen.

Spray-Konzentration, %	Abtötung nach dem ersten Tag, %	Abtötung nach elf Tagen, %
0,01	99	100
0,005	90	100
0,002	58	Milben vermehren sich

Beispiel 17

Bohnenpflanzen wurden bis zur Tropfenbildung mit den angegebenen Konzentrationen von 3-Acetoxy-2-n-dodecyl-1,4-naphthochinon in TREM 014 : Wasser wie 1:3.000 besprüht. Die besprühten Pflanzen wurden 3 Tage stehengelassen und dann mit 7 mm Regen beregnet. Nach dem Trocknen wurden die Pflanzen mit Milben der Art Tetranychus urticae infiziert. Die Bewertung wurde am Tage nach der Infizierung und 11 Tage danach vorgenommen.

Spray-Konzentration, %	Abtötung nach einem Tag, %	Abtötung nach 11 Tagen, %
0,01	97	100
0,005	94	99
0,002	42	keine Abtötung

Beispiel 18

Apfelsetzlinge von ungefähr 13 cm Höhe werden mit Milben der Art Panonychus ulmi infiziert und dann bis zur Tropfenbildung mit den angegebenen Konzentrationen von 3-Acetoxy-2-n-dodecyl-1,4-naphthochinon in TREM 014 : Wasser wie 1:3.000 besprüht. Die Bewertung wurde zwei Tage nach dem Besprühen vorgenommen.

Sprüh-Konzentra-tion, %	Abtötungsgrad %
0,005	100
0,002	100
0,001	100
0,0005	95

Beispiel 19

Rote Gartenbohnen werden mit Milben der Art Tetranychus urticae infiziert und mit 3-Acetoxy-2-n-dodecyl-1,4-naphthochinon allein und in Kombination mit 1% UNICO\*-Pestizidöl besprüht. Die Bewertungen sind Durchschnittswerte aus 3 Wiederholungen und werden zwei Tage nach dem Sprühen vorgenommen. Die Ergebnisse zeigen, daß die Werte größer sind als die Summenwerte bei der Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen in Kombination mit einem Sprühöl.

Verbindung	Konzentration	Abtötung, %
2-Acetoxy-3-dodecyl-1,4-naphthochinon	0,002	100
	0,001	99
	0,0005	86
	0,00025	23
	0,0001	2

\*UNICO ist ein Warenzeichen der United Co-operatives, Inc. Alliance, Ohio. Es ist ein raffiniertes Erdöldestillat mit ungefähr 3% inerten Bestandteilen und als oberes Öl eingestuft.

Verbindung	Konzentration	Abtötung, %
2-Acetoxy-3-dodecyl-1,4-naphthochinon + 1% UNICO-Öl in der Spray-Lösung	0,002	100
	0,001	100
	0,0005	100
	0,00025	97
	0,0001	60
1% UNICO-Pestizidöl		0

Beispiel 20

Rote Gartenbohnen im Zweiblatt-Stadium wurden bis zur Tropfenbildung mit Lösungen von 2-Dodecyl-3-acetoxy-1,4-naphthochinon bei Konzentrationen von 10, 5 und 2,5 ppm behandelt. Die Pflanzen wurden trocknen gelassen. Es wurden zwei Reihen von jeder Konzentration mit zwei Wiederholungen gebildet. Eine Reihe wurde mit normalen Milben der Art *Tetranychus urticae* infiziert und der andere mit einem Methylparathion-resistenten Stamm. Die Ergebnisse sind unten angeführt und zeigen, daß die resistenten Milbenstämme bei Behandlung mit den erfundungsgemäßen Verbindungen in gleicher Weise empfindlich waren, wie die normalen Milben.

Konzentration an Wirkstoff, %	Abtötungsgrad in 48 Stunden, %	
	Normale Milben	Resistente Milben
0,001	100	100
0,0005	80	81

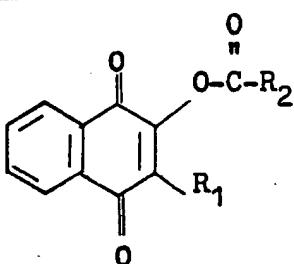
Beispiel 21

Man verwendet für diesen Versuch Testeinheiten aus Töpfen mit zwei roten Gartenbohnen im Zweiblatt-Stadium pro Topf. Die Pflanzen werden mit Milben der Art *Tetranychus urticae* infiziert und mit Lösungen/Suspensionen der erfundungsgemäßen Verbindungen bis zur Tropfenbildung besprüht. Die Lösungen/Suspensionen werden hergestellt durch Auflösen von abgewogenen

Wirkstoffmengen in 10 ml Aceton und Verdünnen mit Wasser auf ein Volumen, enthaltend 1:3.000 eines Tensids und zwar TREM 014. Der Grad der Abtötung wurde zwei Tage nach dem Aufsprühen bestimmt.

Tabelle 5

Verbindungen

		Abtötung in % bei 0.002 % Spray-Konzentration
<u>R<sub>1</sub></u>	<u>R<sub>2</sub></u>	
<u>n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub></u>	<u>-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub></u>	96
<u>n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub></u>	<u>-(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>CH<sub>3</sub></u>	99
<u>n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub></u>	<u>-CH=CHCH<sub>3</sub></u>	100
<u>n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub></u>	<u>-CH=CHCH=CHCH<sub>3</sub></u>	98
<u>n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub></u>	<u>-OCH<sub>3</sub></u>	100
<u>n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub></u>	<u>-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub></u>	99
<u>n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub></u>	<u>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub></u>	97
<u>n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub></u>	<u>-CH=CHCOOH</u>	100
<u>n-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub></u>	<u>-CH<sub>3</sub></u>	99
<u>n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub></u>	<u>-S-</u>	93
<u>n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub></u>	<u>-OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></u>	60

Beispiel 22

Apfelbäume in einem Obstgarten in der Nähe von Newark im Staate Delaware wurden bei einem Befall mit *Panonychus ulmi* von über fünf Exemplaren pro Blatt mit einer erfindungsgemäßen Verbindung besprüht, und zwar je vier Gruppen mit 3-Acetoxy-2-n-dodecyl-1,4-naphthochinon bei einer Konzentration von 14, 28 und 112 g/400 l. Jeweils nach 6 Tagen wurde nochmals besprüht. Die Zahl der Milben fiel sehr rasch unter das wirtschaftlich schädliche Maß von 5 Milben pro Blatt. Alle behandelten Bäume waren gesund und kräftig und frei von Milbenschäden. Die Milben im übrigen Teil des Obstgartens gingen schließlich 2 Wochen später an natürlichen Ursachen ein. Während die Blätter der behandelten Bäume dunkelgrün waren, waren die der Kontrolle stark rostbraun.

Beispiel 23

Mit Eiern von *Tetranychus urticae* besetzte Blätter der Roten Gartenbohne wurden mit wässrigen Dispersionen von 2-Acetoxy-3-dodecyl-1,4-naphthochinon, (100, 50, 25 und 12,5 ppm), mit TREM 014 im Verhältnis 1:3000 als Netzmittel besprüht. Nach 5 Tagen bei konstanten Umweltbedingungen wurde folgender Abtötungsgrad festgestellt:

Konz. v. Verbindung I in ppm	Abtötung der Eier in %
100	100
50	100
25	99
12.5	79
0 (Kontrolle)	0

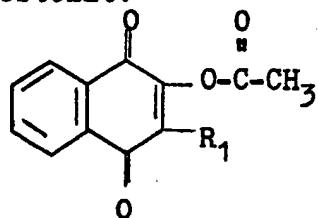
Beispiel 24

Zum Nachweis der überraschenden Verbesserung der Wirkung durch Verwendung von Verbindungen mit  $R_1 = C_{12}-C_{14}$  wurden 7-9 Tage alte Pflanzen der Roten Gartenbohne mit adulten

Milben (50-100/Blatt) so infiziert, daß man Blattstücke von mit Milben infizierten Bohnenpflanzen, die bereits vertrocknet waren, aufbrachte.

Die erforderlichen Naphthochinone wurden durch Lösung von 20 mg jeder Verbindung in 10 ml Aceton und Dispergieren der Acetonlösung in  $H_2O$  bis zur erwünschten Konzentration mit TREM 014 bei einer Konzentration von 1:3.000 als Netzmittel hergestellt.

Nach Besprühen der Testpflanzen bis zum Abtropfen unter Verwendung einer rotierenden Sprayanlage unter konstanten Umweltbedingungen während ca. 48 St. wird folgender Abtötungsgrad festgestellt:



Abtötung in % / Konzentration von (in %)

$R_1$	0.002	0.001	0.0005	0.00025
$C_8H_{17}$	6	-	-	-
$C_{11}H_{23}$	95	79	19	0
$C_{12}H_{25}$	100	100	56	9
$C_{13}H_{27}$	-	100	47	28
$C_{14}H_{29}$	-	99	68	19

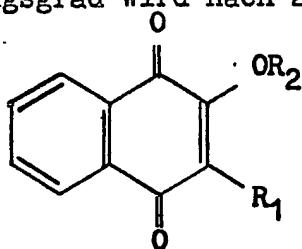
Beispiel 25

Kapuzinerkresse in Töpfen wird mit Blattläusen der Art *Aphis fabae* infiziert und auf einem rotierenden Tisch mit 2-Acetoxy-3-dodecyl-1,4-naphthochinon bei Konzentrationen von 100, 50 und 25 ppm besprüht. Der Abtötungsgrad wird 72 Stunden nach dem Besprühen durchgeführt. Die Ergebnisse sind unten aufgeführt.

Spray-Konzentration %	Abtötung %
0,01	100
0,005	100
0,0025	89

Beispiel 26

Lösungen der erfindungsgemäßen Verbindungen werden in Konzentrationen von 150 ppm auf Kapuzinerkresse-Pflanzen in Töpfen aufgesprüht, die mit Blattläusen der Art *Aphis fabae* infiziert waren. Die Sprühlösungen werden mit einem Hand- "Son-of-a-Gun"®-Sprüher aufgebracht. Du Pont L-144-WDG war in einem Verhältnis 1:2.000 in dem Sprühmittel als Netzmittel vorhanden. Der Abtötungsgrad wird nach 24 Stunden bestimmt.

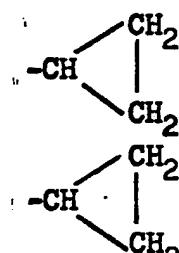
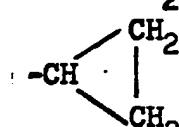


R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Abtötungsgrad, %
----------------	----------------	------------------

C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>

-CH<sub>3</sub>

100

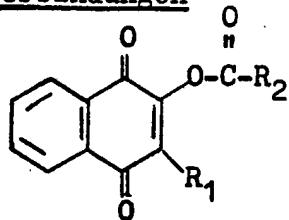
<u>R<sub>1</sub></u>	<u>R<sub>2</sub></u>	Abtötungsgrad, %
$C_{14}H_{29}$	-CH <sub>3</sub>	99
$C_{12}H_{25}$	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	98
$C_{14}H_{29}$	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	99
$C_{12}H_{25}$		97
$C_{14}H_{29}$		93
$C_{12}H_{25}$	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	98
$C_{14}H_{29}$	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	87

Beispiel 27

Blattläuse der Art *Myzus persicae* auf Scheiben, herausgeschnitten aus Chinakohlblättern, werden auf einem rotierenden Tisch mit Acetonlösungen der erfindungsgemäßen Verbindungen besprüht. Die Blattscheiben werden unter konstanten Umweltbedingungen 24 Stunden gehalten, wonach dann der Abtötungsgrad ermittelt wird. Die angewandten Konzentrationen und die prozentuale Blattlausvernichtung sind unten aufgeführt.

Tabelle 6

Verbindungen



% Abtötung bei  
% Spray-Konzentration

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	0.1	0.05	0.01	0.005
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-CH <sub>3</sub>	100	100	90	86
C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	-CH <sub>3</sub>	100	89	85	69
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	100	100	94	84
C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	100	100	98	83
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>		100	100	88	71
C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>		97	66	80	25
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	100	100	83	75
C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	100	100	93	79

Beispiel 28

Man verwendet für diesen Versuch Testeinheiten aus Töpfen mit zwei Roten Gartenbohnen im Zweiblatt-Stadium pro Topf. Die Pflanzen werden mit Milben der Art Tetranychus urticae infiziert und mit verschiedenen Mengen von Dispersionen von 3-Acetoxy-5-chlor-2-dodecyl-1,4-naphthochinon bis zur Tropfenbildung besprüht. Die Dispersion werden hergestellt durch Auf-

lösen von abgewogenen Wirkstoffmengen in 10 ml Aceton und Verdünnen mit Wasser auf ein Volumen, enthaltend 1:3.000 eines Tensids und zwar TREM 014. Der Grad der Abtötung wurde zwei Tage nach dem Aufsprühen bestimmt. Die Ergebnisse sind nachfolgend aufgeführt:

Konzentration der Aktivsubstanz (ppm)	% Abtötung (24 St.)
500	100
50	100
20	100
10	100
5	100
2.5	88

Beispiel 29

Pflanzen der Roten Gartenbohne im Zweiblatt-Stadium wurden mit Milben zwecks Eiablage infiziert. Nach ca. 24 St. wurden die Blätter in eine Tetraäthylpyrophosphatlösung zum Abtöten der Milben getaucht. Nach dem Trocknen wurden die Pflanzen mit verschiedenen Mengen von Dispersionen von 3-Acetoxy-5-chlor-2-dodecyl-1,4-naphthochinon bis zur Tropfenbildung besprüht. Die Dispersionen werden hergestellt durch Auflösen von abgewogenen Wirkstoffmengen in 10 ml Aceton und Verdünnen mit Wasser auf ein Volumen, enthaltend 1:3.000 eines Tensids, und zwar TREM 014. Nach 5 Tagen wurde der Abtötungsgrad der Eier festgestellt:

Konzentration der Aktivsubstanz (ppm)	% Abtötung der Eier
100	100
50	100
25	98
12.5	79
0 (Kontrolle)	1

Beispiel 30

Milbeninfizierte Bohnenpflanzen wurden bis zur Tropfenbildung mit einer 25 %-igen emulgierbaren Komposition von 2-Acetoxy-3-dodecyl-1,4-naphthochinon (I), mit einer 50 %-igen emulgierbaren Komposition von Chlordimeform (II) bzw. mit einer Kombination beider Stoffe besprüht. Nach 48 St. bzw. 8 und 14 Tagen wurde der Abtötungsgrad festgestellt, wobei sich ein überraschender synergistischer Effekt zwischen I und II herausstellte (nachfolgende Tabelle). 0,0005 % I allein und 0,01 % Chlordimeform ergaben nach 1 bis 2 Wochen keinen praktischen Effekt, während durch die kombinierten Sprays die Milben fast vollständig vernichtet wurden. Bei Pflanzen, die mit I und II jeweils allein besprüht wurden, zeigte sich ein starker Milbenbefall, während umgekehrt bei den kombinierten Sprays kein oder nur ein verschwindender Milbenbefall festzustellen war.

Verbindung	% Wirkstoff- konzentr.	% Abtötung (48 St.)	Lebende Milben/Blatt nach	
			8 Tagen	14 Tagen
2-Acetoxy-3- dodecyl-1,4- naphthochinon (I)	0.005	85	210	>500
Chlordimeform (II)	0.01	1	>500	>500
I und II	0.005 0.01	99	7	1

Beispiel 31

Milbeninfizierte Bohnenpflanzen wurden im Primärblattstadium bis zur Tropfenbildung mit einer 25 %-igen emulgierbaren Komposition von 2-Acetoxy-3-dodecyl-1,4-naphthochinon (I), mit dem 50 %-igen im Handel erhältlichen Netzpulver Benomyl (II) bzw. mit einer Kombination beider Stoffe besprüht. Nach 8 bis 14 Tagen wurde der Abtötungsgrad festgestellt, wobei sich ein überraschender synergistischer Effekt zwischen I und II herausstellte (nachfolgende Tabelle). Bei Pflanzen, die mit I und II jeweils allein besprüht wurden, zeigte sich ein starker Milbenbefall, während umgekehrt bei den kombinierten Sprays nur ein verschwindender Milbenbefall festzustellen war.

Verbindung	% Wirkstoff- konzentr.	% Abtötung (48 St)	Lebende Milben/Blatt nach	
			8 Tagen	14 Tagen
2-Acetoxy-3- dodecyl 1,4- naphthochinon	0,0005	94	272	135
Benomyl (II)	0,03	2	324	>500
I und II	0,005 0,03 }	93	3	3

Beispiel 32

Milbeninfizierte Bohnenpflanzen wurden bis zur Tropfenbildung mit einer 25 %-igen emulgierbaren Komposition von 2-Acetoxy-3-dodecyl-1,4-naphthochinon (I), mit dem 12,2 %-igen im Handel erhältlichen Tetradifon (II) bzw. mit einer Kombination beider Stoffe besprüht. Nach 8 Tagen wurde der Abtötungsgrad festgestellt, wobei sich ein hoher synergistischer Effekt zwischen I und II herausstellte (nachfolgende Tabelle).

<u>Verbindung</u>	<u>% Wirk-stoffkonz.</u>	<u>% Abtötung (48 St.)</u>	<u>8-Tage-Werte</u>	<u>Befall*</u>
			<u>Lebende Milben/Blatt</u>	
2-Acetoxy- 3-dodecyl-1,4- naphthochinon (I)	0.0005	80	261	3
Tetradifon (II)	0.002 0.001	4 0	99 117	9.8 9.7
I und II	0.0005 0.002}	85	6	3
I und II	0.0005 0.001}	85	4	1.5

\* 0 = kein Befall

10 = Pflanze abgestorben

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**